

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

27316

A14 - E13

FARM

Int. Cl.:

C 09 1, 37/02

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

DEUTSCHES PATENTAMT

FILED BY IDS
10-24-00

Deutsche Kl.: 39 b4, 37/02

VINYL(IDENE) CHLORIDE (CO)POLYMER AQ DISPERSIONS = CONTG. EPOXIDE
AS STABILISER**Offenlegungsschrift 2 246 499 ✓**

Aktenzeichen: P 22 46 499.9

Anmeldetag: 22. September 1972

Offenlegungstag: 4. April 1974

Ausstellungspriorität: —

Unionspriorität

Datum: —

Land: —

Aktenzeichen: —

Bezeichnung: Stabilisierte wäßrige Polymerisatdispersionen mit einpolymerisierten Vinylchlorid und/oder Vinylidenchlorid im Polymerisatanteil

Zusatz zu: —

Ausscheidung aus: —

Anmelder: Farbwerke Hoechst AG vormals Meister Lucius & Brüning,
6000 Frankfurt ✓

Vertreter gem. § 16 PatG: —

Als Erfinder benannt: Fröhlich, Margarete, Dr., 6230 Frankfurt

A

FARBWERKE HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT
vormals Meister Lucius & Brüning

Datum:

- Dr.MN/Ba

2246499

Aktenzeichen:

- HOE 72/F 284

Stabilisierte wäßrige Polymerisatdispersionen mit einpolymerisiertem Vinylchlorid und/oder Vinylidenchlorid im Polymerisatanteil

Die Erfindung betrifft stabilisierte wäßrige Polymerisatdispersionen mit einpolymerisiertem Vinylchlorid und/oder Vinylidenchlorid im Polymerisatanteil sowie die Verwendung von Epoxidverbindungen zur Stabilisierung des pH-Wertes solcher Polymerisatdispersionen.

Wäßrige Polymerisatdispersionen mit einem Anteil an einpolymerisierten Vinylchlorid- und/oder Vinylidenchlorid-Einheiten im Polymerisat zeichnen sich durch bemerkenswert gute Eigenschaften aus, z.B. gute Wasser- und Alkalibeständigkeit sowie gute Beständigkeit bei der Verwendung als Bindemittel in Außenanstrichfarben. Ein Nachteil der wäßrigen Polymerisatdispersionen mit einpolymerisiertem Vinylchlorid und/oder Vinylidenchlorid im Polymerisatanteil ist der niedrige pH-Wert, der bei ca. 2 liegt. Es ist bekannt, solche Dispersionen durch Zusatz basischer Stoffe zu neutralisieren und auf einen pH-Wert zwischen 5 und 9 zu bringen, wobei als basische Stoffe Ammoniak, Alkalilauge, Amine, Sulfide oder basische Metallverbindungen aus der 2. Gruppe des Periodensystems, wie Magnesium- oder Calciumverbindungen, verwendet werden. In einer derart neutralisierten Dispersion fällt jedoch der pH-Wert im Laufe der Zeit, spätestens nach etwa 6 Monaten, allmählich wieder auf den Ausgangswert ab, da aus dem Polymerisat laufend geringe Mengen Chlorwasserstoff abgespalten werden. Außerdem verfärbt sich die ursprünglich weiße Dispersion bei der Neutralisation mit Alkalilauge oder einer Reihe von Aminen vor allem im schwach alkalischen Bereich nach braun,

graubraun oder schwarzbraun. Die geringste Verfärbung, eine leichte gelb-braune Tönung, wird noch bei der Verwendung von Ammoniak beobachtet. Calcium- und Magnesiumverbindungen bewirken neben der Dunkelfärbung gelegentlich auch eine Koagulation der Dispersion.

Es wurde nun gefunden, daß man wäßrige Polymerisatdispersionen mit einpolymerisiertem Vinylchlorid und/oder Vinylidenchlorid im Polymerisatanteil vorteilhaft stabilisieren kann, wenn man der mit Ammoniak neutralisierten Dispersion mindestens eine Epoxidverbindung zusetzt.

Die wäßrigen Dispersionen, die erfindungsgemäß stabilisiert werden können, sind Homo- und Copolymerisatdispersionen von Polymerisaten des Vinylchlorids und/oder Vinylidenchlorids mit einem Anteil an einpolymerisiertem Halogenid von mindestens 10 Gew.-% im Polymerisat.

Als Epoxidverbindungen kommen beispielsweise in Betracht: epoxydierte Kohlenwasserstoffe, z. B. Äthylenoxid, Propylenoxid, Isobutylenoxid, Styroloxid, α -Benzpinakolin; epoxydierte Ketone, z.B. Benzalacetoxid, Glycid und Glycidderivate wie Äther und Ester, z.B. Glycidäthyl-, isoamyl- oder -phenyläther (Phenoxypropylenoxid), Glycidacetat, -stearat oder -benzoat; Epichlor-, brom-, jod- oder -cyanhydrin; Glycidsäure und substituierte Glycidsäuren sowie deren Derivate wie Ester oder Salze, z.B. β -Phenylglycidsäure, β -Methyl- β -Phenylglycidsäureäthylester, β,β -Diphenylglycidsäure, β -(4-Cumyl-)glycidsäure; epoxydierte Dicarbonsäuren und deren Derivate, z. B. Oxidobornsteinsäure und deren Isomere wie Maleinglycidsäure und Fumaryl-glycidsäure oder Oxycitraconsäure. Als besonders vorteilhaft hat sich die Verwendung von Phenoxypropylenoxid erwiesen, da diese Verbindung einfach zu handhaben, geruchlos und ungiftig ist.

Die Zusatzmengen betragen etwa 0,1 bis 5 Gew.-%, vorzugsweise 1 bis 3 Gew.-% der Epoxidverbindung, bezogen auf die Dispersion. Die auf diese Weise stabilisierten Dispersionen zeigen auch nach etwa 1 Jahr keinen merklichen Rückgang des pH-Wertes. Es tritt lediglich eine leichte Gelbfärbung der Dispersionen auf, die vom Ammoniak herrührt. Eine weitergehende Verfärbung der Dispersionen findet nicht statt. ./.

2246499

Beispiel 1:

Eine copolymer, Polyvinylidenchloriddispersion aus Vinylidenchlorid und Butylacrylat im Verhältnis 85 : 15 mit einem Feststoffgehalt von ca. 38 Gew.-% und einem pH-Wert von 2 wurde mit Ammoniak auf pH = 5 eingestellt. Nach der Zugabe von Phenoxypropylenoxid wurde die Dispersion bei Raumtemperatur gelagert, und in verschiedenen Zeitabständen der pH-Wert gemessen. Dabei wurden folgende Werte erhalten:

Zusatz	pH-Wert nach			
	14 Tagen	3 Mon.	6 Mon.	12 Mon.
1 % Phenoxypropylenoxid	3,8	3,9	3,7	3,5
2 % "	4,2	4,6	4,6	4,5
3 % "	4,6	5,5	6,1	6,5

Bei anfänglicher Neutralisation der Dispersion mit Ammoniak auf pH = 6 wurden folgende pH-Werte gefunden:

Zusatz	pH-Wert nach			
	14 Tagen	3 Mon.	6 Mon.	12 Mon.
1 % Phenoxypropylenoxid	4,2	4,4	4,4	4,3
2 % "	4,7	5,3	5,6	5,7
3 % "	5,0	6,3	7,0	6,6

Beispiel 2:

Copolymere Polyvinylidenchlorid-Dispersionen aus Vinylidenchlorid und Butylacrylat im Verhältnis 85 : 15 mit Feststoffgehalten von ca. 38 Gew.-% und pH-Werten von 2 wurden mit Ammoniak auf pH = 5 eingestellt. Nach Zusatz von 3 % Phenoxypropylenoxid wurden die Dispersionen bei 50° gelagert. Nach 1- bzw. 12-monatiger Lagerung wurden folgende pH-Werte gemessen:

2246499

	pH-Wert nach	
	1 Monat	12 Monaten
Dispersion Nr. 1	6,9	6,5
" 2	6,8	6,6
" 3	6,9	6,8

Beispiel 3:

Eine copolymerische Dispersion aus Vinylchlorid, Vinylacetat und Äthylen im Verhältnis 25 : 60 : 15 mit einem Feststoffgehalt von ca. 50 % und einem pH-Wert von ca. 4,5 wurde mit Ammoniak auf pH = 6 eingestellt. Nach Zusatz von Phenoxypropylenoxid wurde die Dispersion bei 50° C 2 Monate gelagert. Dabei wurden folgende pH-Werte gemessen:

Zusatz	pH-Wert nach		
	14 Tagen	1 Mon.	2 Mon.
1 % Phenoxypropylenoxid	5,2	5,0	4,9
2 % "	5,6	5,7	5,6

Wurde die gleiche Dispersion bei einem Anfangs- pH-Wert von 3,5 mit Ammoniak auf pH = 5 eingestellt und mit 3 % Phenoxypropylenoxid versetzt, so ergaben sich während der Lagerung bei 50° C folgende pH-Werte:

Zusatz	pH-Wert nach		
	14 Tagen	1 Mon.	2 Mon.
3 % Phenoxypropylenoxid	6,8	8,0	7,0

./.

2246499

Patentansprüche:

1. Stabilisierte wäßrige Polymerisatdispersion mit einpolymerisiertem Vinylchlorid und/oder Vinylidenchlorid im Polymerisatanteil, gekennzeichnet durch einen Gehalt von 0,1 bis 5 Gew.-%, bezogen auf die Dispersion, einer Epoxidverbindung.
2. Stabilisierte wäßrige Polymerisatdispersion nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß als Epoxidverbindung Phenoxypropylenoxid verwendet wird.
3. Verwendung von Epoxidverbindungen zum Stabilisieren des pH-Wertes von wäßrigen Polymerisatdispersionen mit einpolymerisiertem Vinylchlorid und/oder Vinylidenchlorid im Polymerisatanteil.